

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

多吡啶類配位之過渡金屬錯合物

計畫編號：NSC 88-2113-M-032-011

執行期限：87 年 08 月 01 日至 88 年 10 月 31 日

主持人：王文竹 淡江大學化學系

一、中文摘要

超分子化學是近年來備受注目的研究領域,其對於光、電及離子等分子元件、材料學、光、電材料之應用激發了無窮之潛力。本計畫擬合成一系列含多吡啶配位子作為結構單元並合成多核金屬錯合物,加以延伸發展成為多核金屬超分子,並利用各種物理方法,鑑定其組成,結構,及物理化學性質,並深入探討超分子所擁有的超分子行為,如自動辨識,自組裝及其辨識模式,並將對超分子的各種物化性如:磁交換,電化學氧化還原,催化反應等性質深入探討,以期能發展各種超分子元件。

關鍵詞：多 吡啶、超分子、雙螺旋錯合物、多核錯合物、自組裝、自我辨識、 基

Abstract

Self-assembly supramolecules controlled by metal ions and hydrogen-bondings will be synthesized and characterized. We designed a series of supramolecules containing polypyridyl type binding unit and hydrazone linker group, these ligands will self-assembled by silver and copper ions. The chemical and physical properties, such as magnetic exchange, degree of self-assembly, structure and catalysis will be examined by physical methods.

Keywords: Supramolecules, self-assembly, self-recognition, polypyridine, helicates, hydrazone.

二、緣由與目的

關於超分子化學 (Supramolecular Chemistry) 的研究,在近十年來有爆炸性的發展,已有許多的回顧論文討論其化學合

成、分子結構及各種物化性質,對其潛在之各類應用亦有詳述。

超分子化學可稱為"超越分子的化學",是研究分子間非共價鍵結作用的一門科學,對超分子化學而言,分子與分子間作用力,就如在分子化學中原子與共價鍵的對等關係。所以超分子化學研究的是 "Chemistry beyond the molecules" 此乃分子-分子間的作用,產生了新的結構與性質。事實上超分子並不只存在於化學家的人造系統中。對生物體而言,高度複雜且高效率的超分子處處可見。分子間作用力掌控所有生化程序中之專一性、特定反應、遷移、調節之機制。

為什麼要研究超分子化學呢?簡單的說就是要建立分子演算法及創造新材料科技。因為超分子具有特殊的新結構與新性質,所以提供了化學家新的思考方向,並按其特性發展成獨特的超分子化學。

由於過渡金屬中心,先天就具有許多不屬於一般有機物的物理或化學性質,因此可賦予超分子更多樣之特性。例如磁性、催化性質、光電化學性質,使之更具應用價值。因此含過渡金屬之無機超分子 (Metallosupramolecules) 系統是我們最感興趣的。而以建立金屬超分子基本演算法而言,自動組合之雙股螺旋 (self-assembled double helicate) 是擁有最豐富的分子訊息體系。因此研究多核金屬螺旋體錯合物的重要性不待多言。

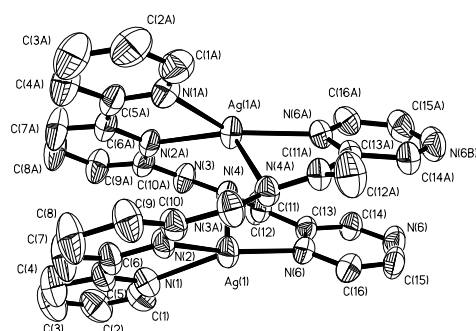
因此將研究的重心聚焦在多核金屬雙螺旋系統上,配位子的鍵結單元是採用 higher oligopyridine 的類似物,其中最大差異是將兩個 pyridine 環折散,將 C-N-C 結構改

為N-N-C，hydrazone基團。保留原本的鍵結數及鉗合環大小，但大大的改變了配位子的撓曲性，此系列配位子與過渡金屬結合將有一致的結構表現，也就是生成吸引人的雙螺旋體。此外此系列配位子本身即具光物理、化學等特性，由此點切入，更可開啓多核金屬雙螺旋系統在應用上的一道大門。

三、結果與討論

我們成功地設計並合成一系列具基架橋的多吡啶配位子，及其與銀(I)或銅(I)形成之多核金屬雙股螺旋錯合物。其中有雙核螺旋錯合物 $[Ag_2(m\text{-Ph-M-Bpy})_2](X)_2$ ， $[Ag_2(Bpy-(M-Pz)_1)_2](Z)_2$ ， $[Ag_2(Bpy-(M-Thio)_2)_2](Z)_2$ ， $[Ag_2(Bpy-(H-MThio)_2)_2](Z)_2$ ，參核螺旋錯合物， $[Ag_3(Py-M-(Bpy)_2)_2](X)$ ， $[Ag_3(Py-M-(Bpy)_2)_2](Y)$ ， $[Ag_3(C2-M-(Bpy)_2)_2](Z)_3$ ， $[Ag_3(C2-Ph-(Bpy)_2)_2](Z)_3$ ， $[Ag_3(Bpy-(H-M2Py)_2)_2](Z)_3$ ， $[Cu_3(Bpy-(H-M2Py)_2)_2](Z)_3$ ， $[Ag_3(Bpy-(M-Pz)_2)_2](Z)_3$ ，及五核螺旋錯合物 $[Ag_5(Bpy-(HC2H-Bpy)_2)_2](Z)_5$ ，(X=ClO₄，Y=PF₆，Z=CF₃SO₃)

分別由 X-光單晶繞射得到固態分子結構，並證實其以雙螺旋結構存在。而無法由 X-光單晶繞射直接探知固態結構之錯合物，我們利用 FAB 及 ESI 等質譜方法及核磁共振光譜方法，如 HH-COSY 及 NOESY，亦可確認螺旋結構存在於溶液態中。



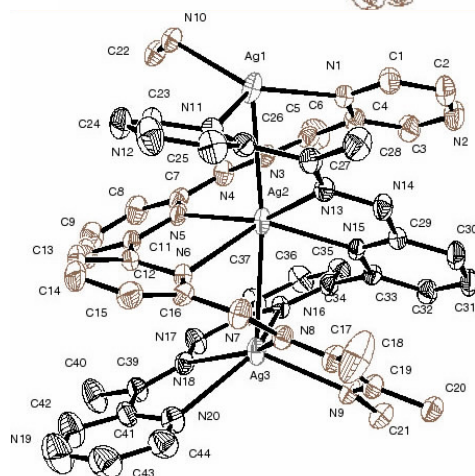
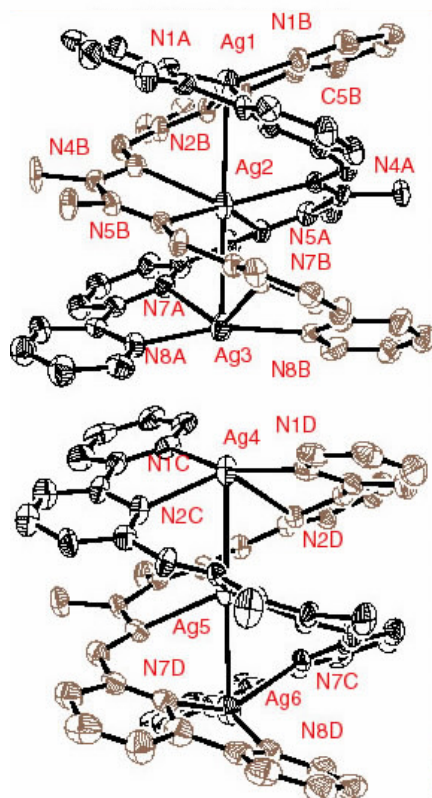
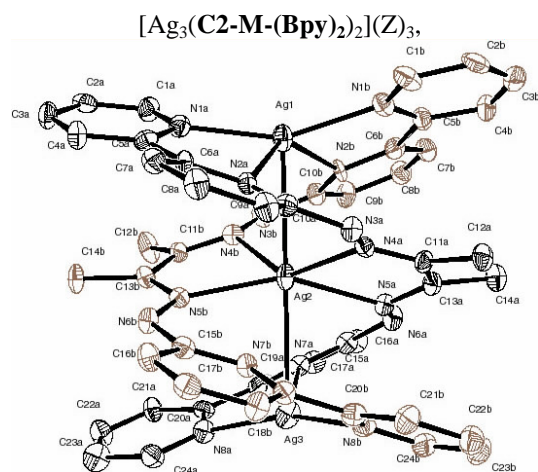


Figure 4-20 ORTEP Projection of Complex 20-1.
(Asymmetric Unit)

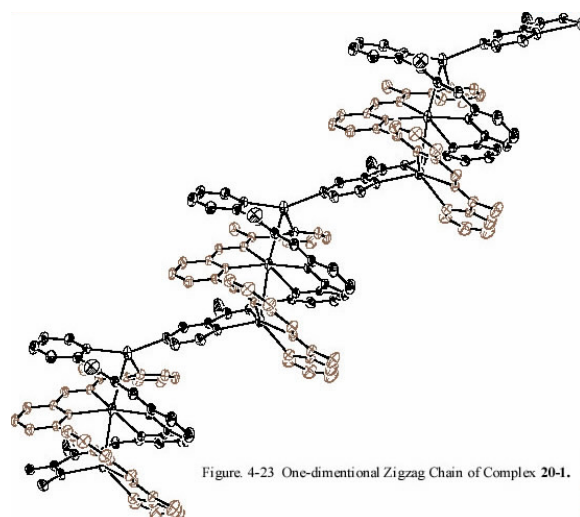
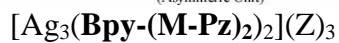
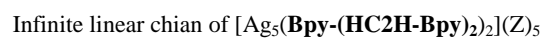
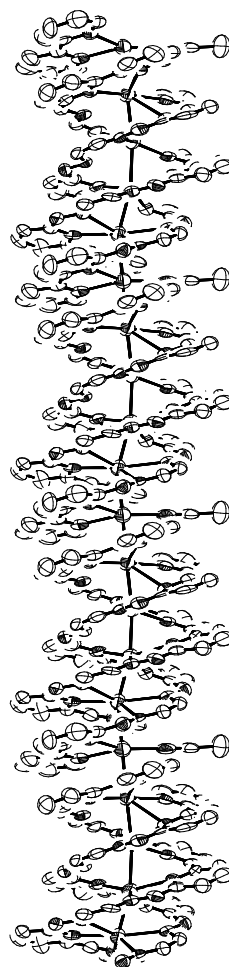
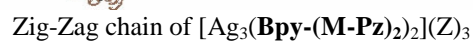


Figure 4-23 One-dimensional Zigzag Chain of Complex 20-1.



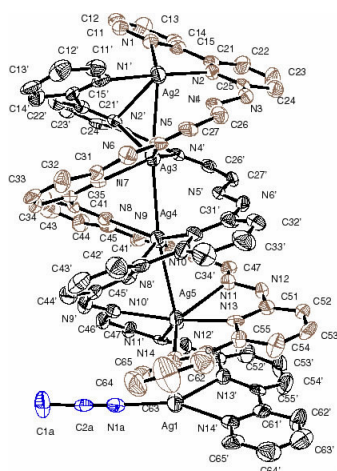
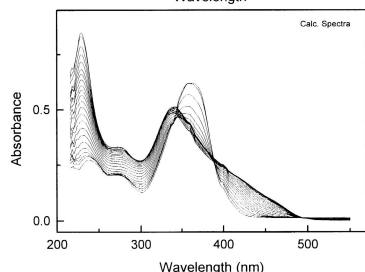
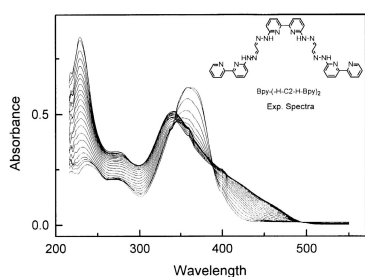


Figure. S-5 ORTEP Projection of Complex 28.



(Top) Spectrophotometric titration spectrum of Phen-H-(Bpy)₂ by Ag(I) salt in CH₂Cl₂/CH₃CN 1/1.
(Bottom) Spectrum calculated by SPECTFIT.

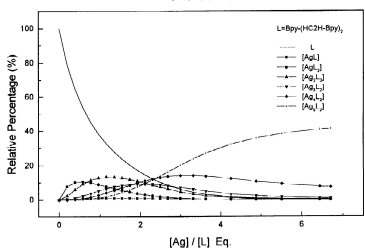
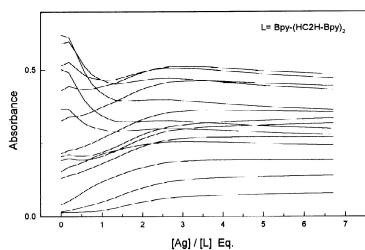
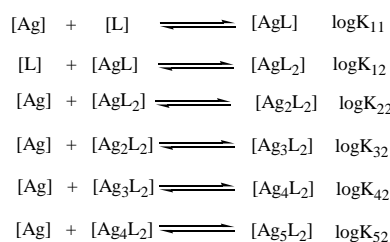
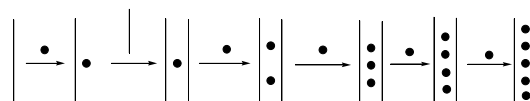


Figure. n-42 Complex 28
(Top) EA Plot, variation of observed absorbance during spectrophotometric titration of Phen-H-(Bpy)₂ by Ag(I) salt in CH₂Cl₂/CH₃CN 1/1.
(Bottom) Spectrum calculated by SPECTFIT.



Successive Binding Model



藉著 Uv/Vis 光譜滴定, NMR 滴定及 ESI Mass 滴定方法來更深入的探討雙螺旋錯合物的自組裝程序. 除建立反應方程及反應機構, 並利用全光譜分析方法求得逐步穩定常數, 雙股配位子間的合作效應模式也根據此熱力學參數來評估. 除相同分子間的合作效應外, 我們也嘗試混合不同配位子, 以 NMR 滴定來檢驗分子的自我辨識能力, 結果發現, 相同的配位子會相互辨識結合, 而不同的配位子則會排斥, 終產物只發現同配位子錯合物而未見混合配位子錯合物.

四、計畫結果自評

本計畫成功地合成一系列具 基架橋之多 啟配位子, 並與銀(I)或銅(I)合成多核金屬雙股螺旋錯合物, 其固態及溶液態結構已確認, 其分子辨識及自組裝機構也已建立, 實為相當完整的無機螺旋系統。